

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—96666

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 3/14

識別記号

庁内整理番号  
7102—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)6月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑥ 二液型接着剤

香川県仲多度郡多度津町大字南  
鴨334—1

① 特 願 昭56—195123

⑦ 発 明 者 松田 鉄明

② 出 願 昭56(1981)12月5日

丸亀市津森町738の2

⑧ 発 明 者 土肥 秀美

⑩ 出 願 人 大倉工業株式会社

香川県仲多度郡多度津町葛原56  
8の21

丸亀市中津町1515番地

④ 代 理 人 弁理士 小川一美

⑨ 発 明 者 岡本孝則

明 細 書

1. 発明の名称

二液型接着剤

2. 特許請求の範囲

- (1) アクリル系単量体と有機過酸化物からなる  
Ⅰ液とアクリル系単量体と硬化促進剤からなる  
Ⅱ液より構成される二液型接着剤組成物に  
おいて、少なくともいずれか一方にはジエン  
系エラストマーを含有し、更にⅠ液又はⅡ液  
の両者に分子内に1個以上の重合性又は共重  
合性の二重結合を有し、残存カルボキシル基  
が金属化合物、アンモニア又はアミンで中和  
されているイオン含有不飽和ポリエステルが  
添加されていることを特徴とする二液型接着  
剤。
- (2) ジエン系エラストマーがニトリルゴムであ  
ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記  
載の接着剤。
- (3) 不飽和ポリエステルが次の一般式
- $$\text{--}\left[\text{OCHCH}_2\text{--O--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{R}'\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{O--}\right]_n\text{--}$$

(式中、R は水素、炭素数 1 又は 2 のアルキ  
ル基、 $\text{--}\text{OCH}_2\text{--}$ 、 $\text{CH}_2\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{COOCH}_2\text{--}$  又は  
 $\text{CH}_2\text{--CHCH}_2\text{OCH}_2\text{--}$ 、R' は二塩基酸残基、n は 4  
～ 20 の整数を示し、R、R' の少なくとも一方  
は重合性又は共重合性の二重結合を有する。)。  
で表わされ、かつ残存カルボキシル基がアル  
カリ金属、亜鉛族の金属化合物、アンモニア  
又はアミンの一種又は二種以上で中和されて  
いることを特徴とする特許請求の範囲第1項  
又は第2項記載の接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は保存安定性と接着性能に優れた構造  
用の新規なアクリル系二液型接着剤に関するも  
のである。

従来より、アクリル系の接着剤としては嫌気  
性接着剤やシアノアクリレート系接着剤等が知  
られており、それぞれ一液でありながら短時間  
で接着し、強力な引張強度を示すものであるが、  
反面剥離、衝撃等の力に対して極めて弱いため、  
嫌気性接着剤においては嵌合部の固着、シアノ

アクリレート系接着剤においては仮止め固着等に用途が限定されている。

又アクリル系モノマー例えばメチルメタアクリレートにエラストマー例えばアクリルゴム又はエビクロルヒドリンゴムを溶解させた二液型接着剤、いわゆる第1世代アクリルと呼ばれるアクリル系の接着剤が知られている。しかしこの種のものは硬化過程でモノマーとエラストマーとの間で化学反応が行われず、単にアクリル系モノマー単独の場合のもろさをエラストマーによつて改良したものであり、現在構造物として最も多量に使用されているエポキシ系接着剤と比較すると作業性は良好であるが、接着性能の面でかなり劣っている。

これに対して、近年第二世代アクリルと呼ばれるアクリル系二液型接着剤が紹介されるようになってきた。これは一般にクロルスルホン化ポリエチレンをエラストマーに使用したものが多く、硬化の際にエラストマー側面にラジカルを生じ、これに重合性単量体がグラフト重合す

る機構を有するもので、グラフト重合していない第一世代のものと比較して優れた接着性能を有するものである。即ち、エポキシ系と同等か又はそれ以上の引張剪断、衝撃強度を有し、剥離強度、疲労強度及び油面接着性においてはエポキシ系よりもかなり優れた値を示すものである。

作業性の面でも第一世代のものと同じくエポキシ系のように計量、混合等の面倒な操作を必要としないという利点を有している。このようにこのタイプのアクリル系接着剤は優れた接着剤と言えるが、エラストマーにクロルスルホン化ポリエチレンを使用しているために金属を接着した場合、長期保存又は高温加熱等によつて塩素が脱離し、その作用で金属接着面が腐食されて接着強度の低下を招くことがある。このため、エポキシ樹脂等の脱塩素吸収剤を少量添加して安定化を図っているが、十分な効果を発揮しているとは言えない。その他として、ジエン系エラストマーを使用した第二世代アクリルも

見られるが接着性能及び長期安定性の点で充分とは言えない。

一方、本発明者等は従来よりイオン結合を有する硬化性化合物について研究を進めており、以前に、これらを導入した優れた性能を有する一液性の導気性接着剤を提案した。(特公昭52-47492号公報、特公昭52-47766号公報)

更に、第二世代アクリルについてもイオン結合導入の効果について鋭意研究の結果、ジエン系エラストマーをエラストマー成分とする組成に対して特定のイオン性化合物、即ち分子内に重合性又は共重合性の二重結合を有するポリエステル類の残存カルボキシ基が金属化合物、アンモニウム又はアミンで中和されているイオン含有化合物が接着強度だけでなく油面接着性をも改善し、保存安定性の付与にも著しい効果を有する新規な第二世代アクリルを与えることを見出した。

このイオン性化合物は硬化反応の際にジエン系エラストマーと分子内の二重結合を介して化

学的に結合し、更に生成硬化系はイオン結合を有しており、それによつて非常に優れた接着強度が得られるものと思われる。又、イオン結合分が接着に際して金属表面に付着している油との親和性を向上させ油面接着性を高め、一方接着剤自身の保存安定性を向上させる作用も有するものと思われる。

このように本発明においては中和されたイオン含有不飽和ポリエステル類の作用により、従来とは異つた機構で優れた性能を発揮する新規な第二世代アクリルが得られることを見出したのである。

従来品と比較した場合、本発明の新規な第二世代アクリルの利点を列挙すれば次の通りである。

1. クロルスルホン化ポリエチレンを使用していないため、耐熱性が良好であり、また接着された製品の長期保存による劣化がない。
2. 油面接着性が優れている。
3. ジエン系エラストマーを単独で使用してい

る場合と比較して接着強度が優れている。

#### 4. 保存安定性が著しく優れている。

即ち、本発明はアクリル系単量体と有機過酸化化物からなるⅠ液とアクリル系単量体と硬化促進剤からなるⅡ液より構成される二液型接着剤組成物において、少なくともいずれか一方にはジエン系エラストマーを含有し、更にⅠ液とⅡ液の両者に、分子内に1個以上の重合性又は共重合性の二重結合を有し、残存カルボキシル基が金属化合物、アンモニア又はアミンで中和されているイオン含有不飽和ポリエステルが添加されていることを特徴とする優れた性能を有する新規な二液型接着剤に関するものである。

アクリル系単量体としては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルキルエステル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒド

ロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート又はヒドロキシアルキルアクリレート、多価アルコールのポリメタクリレート又はポリアクリレート、エポキシポリメタクリレート又はポリアクリレート、ウレタンポリメタクリレート又はポリアクリレート、ポリエステルポリメタクリレート又はポリアクリレートが挙げられ、これらは一種又は二種以上の混合物として用いられる。

使用量はⅠ液及びⅡ液中において40～90重量%が適当である。

特にアルキル基の炭素数が1～3のメタクリル酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数が2～4のヒドロキシアルキルメタクリレートの混合系が接着性能の点で良好であり、これに必要に応じて耐熱性、耐水性等を改善する目的で前記多官能メタクリレートを適量添加するのが好ましい。

又、メタクリル酸、アクリル酸を極く少量添加して接着性を改善することも出来る。有機過

酸化物としては、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のアシルパーオキシド類及びメチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類等が使用される。使用量はⅠ液及びⅡ液中の0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%である。

Ⅱ液の必須成分である硬化促進剤としては、例えば滝山栄一郎著ポリエステル樹脂(日刊工業新聞社)の86～87頁に記載のバナジルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート等の金属キレート化合物、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト等の金属石けん類、ジ

ブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素等の含硫黄化合物のようにレッドツクス反応によつて有機過酸化物を分解することが出来る公知の化合物が使用される。

これらは一種又は二種以上の混合物として使用してもよい。使用量はⅠ液及びⅡ液中の0.05～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

Ⅰ液、Ⅱ液の少くともいずれか一方に含有されるジエン系エラストマーとしてはステレン-ブタジエンゴム(BBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ニトリルゴム(NBR)等が挙げられるが、極性が大きく、溶解性及び接着性の良好なニトリルゴム(NBR)が特に好適であり、使用量はⅠ液及びⅡ液中の2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

本発明においては前述の如く劣化性及び共重合性の点からクロルスルホン基を含有するエラストマー及び分子内に二重結合を有しない飽和のエラストマーは除外される。

Ⅰ液又はⅠ液とⅡ液の両者に含有すべき分子

ロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート又はヒドロキシアルキルアクリレート、多価アルコールのポリメタクリレート又はポリアクリレート、エポキシポリメタクリレート又はポリアクリレート、ウレタンポリメタクリレート又はポリアクリレート、ポリエステルポリメタクリレート又はポリアクリレートが挙げられ、これらは一種又は二種以上の混合物として用いられる。

使用量はⅠ液及びⅡ液中において40～90重量%が適当である。

特にアルキル基の炭素数が1～3のメタクリル酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数が2～4のヒドロキシアルキルメタクリレートの混合系が接着性能の点で良好であり、これに必要に応じて耐熱性、耐水性等を改善する目的で前記多官能メタクリレートを適量添加するのが好ましい。

又、メタクリル酸、アクリル酸を極く少量添加して接着性を改善することも出来る。有機過

酸化物としては、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のアシルパーオキシド類及びメチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類等が使用される。使用量はⅠ液及びⅡ液中の0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%である。

Ⅱ液の必須成分である硬化促進剤としては、例えば滝山栄一郎著ポリエステル樹脂(日刊工業新聞社)の86～87頁に記載のバナジルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート等の金属キレート化合物、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト等の金属石けん類、ジ

ブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素等の含硫黄化合物のようにレッドツクス反応によつて有機過酸化物を分解することが出来る公知の化合物が使用される。

これらは一種又は二種以上の混合物として使用してもよい。使用量はⅠ液及びⅡ液中の0.05～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

Ⅰ液、Ⅱ液の少くともいずれか一方に含有されるジエン系エラストマーとしてはステレン-ブタジエンゴム(BBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ニトリルゴム(NBR)等が挙げられるが、極性が大きく、溶解性及び接着性の良好なニトリルゴム(NBR)が特に好適であり、使用量はⅠ液及びⅡ液中の2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

本発明においては前述の如く劣化性及び共重合性の点からクロルスルホン基を含有するエラストマー及び分子内に二重結合を有しない飽和のエラストマーは除外される。

Ⅰ液又はⅠ液とⅡ液の両者に含有すべき分子

内に1個以上の重合性又は共重合性の二重結合を有し、残存カルボキシル基が金属化合物、アンモニア又はアミンで中和されているイオン含有不飽和ポリエステルは公知の如何なる方法で製造したものでも使用出来る。

好適な製造方法の例を挙げれば、原料としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等の二価アルコール、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の飽和又は不飽和の二塩基酸無水物及びプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等の飽和又は不飽和のモノエポキシ化合物を使用し、必ず分子内に1個以上は不飽和結合が出来るように仕込み、重付加反応によつて容易に不飽和ポリエステルを得ることが出来る。得られた不飽和ポリエステルは酸価5~40程度が適当であり、次に残存カ

用した場合と比較して著しく接着性能が劣つていたことから明らかである。

更に、残存カルボキシル基の金属塩、アンモニウム塩、アミン塩は本発明において強力なゲル化安定剤として作用し、かつ油面接着性を向上させる作用も有する。

一般に二液型アクリル系接着剤は嫌気性がそれほど大きくないアクリル系単量体を多量に使用しているために嫌気性接着剤等と比べると保存安定性が悪く、本発明者等はこれにエラストマーを共存させると共に著しくゲル化し易くなることを確認した。従つて、現在市販されている二液型アクリル系接着剤の寿命は嫌気性接着剤等と比較するとかなり短かく出荷後の保存安定性の点で問題を有している。これに対して本発明の中和された塩を含有するイオン性不飽和ポリエステルは嫌気性接着剤に匹敵する程の安定性を付与することが出来る。特にアルカリ金属塩、亜鉛塩、アンモニウム塩又はアミン塩の形の場合にゲル化安定性の効果が大きい。

ルボキシル基を金属化合物、アンモニア又はアミンを用いて中和すれば本発明において使用する目的物を得ることが出来る。

又、本発明者等は前述の重付加反応による不飽和ポリエステルの製造において金属化合物、アンモニア又はアミンの存在下に重付加反応を行なつたところ、これらが反応中にカルボキシル基と反応して塩を生成し、反応系に均一に溶解し、付加反応の触媒として作用し、反応時間を著しく短縮させるだけでなく、後の中和工程が不必要となり、一段かつ短時間で目的物が得られることを見出した。

このようにして得られた中和されたイオン含有不飽和ポリエステルはエラストマー及びアクリル系単量体と共重合又はグラフト重合すると推定され、それによつて強力な接着性を発現するものと思われる。

このことは分子内に不飽和結合を有しない飽和ポリエステルを使用した場合に、不飽和結合を有する本発明のイオン含有ポリエステルを使

又、油面接着性は従来の二液型アクリル系接着剤も有しているが、本発明の中和されたイオン性不飽和ポリエステルは、油との親和性を向上させ更に油面接着性を向上させる効果を有している。

このように本発明の必須成分である分子内に1個以上の重合性又は共重合性の二重結合を有する中和されたイオン性不飽和ポリエステルは接着性能の向上、ゲル化安定性の付与及び油面接着性の向上をもたらしもので従来の組成に見られない独特の優れた効果を有するものであり、その使用量はI液及びII液中において0.2~30重量部、好ましくは1~20重量部であり、この範囲を超えて少ない場合はゲル化安定性、接着性能の点で不満足であり、多くてもはや接着性能の向上は期待出来ず、むしろ幾分吸湿性が付与されて好ましくない。

本発明の二液型接着剤においては、組成によつてはラジカル重合の禁止剤を併用することによつて相乗効果で更に安定性を高めることも出

来る。更に、表面硬化性を高める目的でパラフィンワックスをⅠ液及びⅡ液の1重量%以下の少量使用することが出来る。

又、用途に応じて可塑剤、充填剤、増稠剤及び顔料等を添加することも可能である。

以上述べた如く、本発明はクロルスルホン基を含有しないエラストマーを使用しながら、接着力強度が極めて良好であり、更に油面接着性、保存安定性、耐熱性等に優れた高性能の新規な接着剤を供給するものであり、新薬の発展に大きく貢献するものである。

次に本発明を実施例、比較例によつて更に具体的に説明する。但し、部は全て重量部を示す。  
参考例 1

#### ○ 不飽和ポリエステル金属塩の製造

攪拌装置、温度計及び冷却管を備えた反応容器にエチレングリコール1モル(62.1g)及びヒドロキノン1.2g(全仕込み量に対して0.05重量%)を仕込み、70°Cで30分反応させた後に、表1(Ⅵ1~Ⅵ3)に示す各種金属化

用し、中和後減圧下で水を除去した。

表1 中和剤の種類及び得られた不飽和ポリエステル中和物の酸価

Ⅵ	中和剤の種類	不飽和ポリエステル中和物の酸価
1	炭酸ナトリウム	1.4
2	炭酸カリウム	0.9
3	酸化亜鉛	1.1
4	アンモニア	1.2
5	ローブチルアミン	0.9
6	ジエチルアミン	0.4
7	エチレンジアミン	1.0
8	トリエチレントトラミン	0.5

#### 実施例 1

##### ○ 接着剤ベース溶液の調製

メチルメタクリレート 300 部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 150 部、ニトリルゴム(日本ゼオン( )製商品名 Nipol 1042) 50 部及びパラフィンワックス 0.15 部を均一に溶解させて接着剤ベース溶液とした。

##### ○ Ⅰ液の調製

合物 0.25 モルを添加する。次いで無水マレイン酸 8 モル(785g)及びアリルグリシジルエーテル 11 モル(1256g)を加え、90°Cで4時間攪拌を続けて均一透明な不飽和ポリエステルの金属塩Ⅵ1~Ⅵ3を得た。

#### 参考例 2

##### ○ 不飽和ポリエステルのアンモニウム又はアミン塩の製造

上記と同じ装置を備えた反応容器にエチレングリコール1モル(62.1g)、無水マレイン酸10モル(981g)、アリルグリシジルエーテル11モル(1256g)、ヒドロキノン1.2g及び触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムクロライド2.4gを仕込み、90°Cで7時間反応させて酸価12.4の不飽和ポリエステルのアンモニウム塩又はアミン塩Ⅵ4~Ⅵ8を得た。次いで表1(Ⅵ4~Ⅵ8)に示すアンモニア又はアミン類を酸価に対して当量加えて均一透明な不飽和ポリエステルのアンモニウム塩又はアミン塩Ⅵ4~Ⅵ8を得た。

但し、アンモニアは28%水溶液として使

上記接着剤ベース溶液50部にクメンヒドロパーオキサイド1部及び参考例1,2で得られた不飽和ポリエステル中和物Ⅵ1~Ⅵ8をそれぞれ3部加えて溶解しⅠ-1~Ⅰ-8を得た。

##### ○ Ⅱ液の調製

上記接着剤ベース溶液50部にバナジルアセチルアセトネート0.25部及び参考例1,2で得られた不飽和ポリエステル中和物Ⅵ1~Ⅵ8をそれぞれ3部加えて溶解しⅡ-1~Ⅱ-8を得た。

次いで、上記のⅠ液及びⅡ液各組成物からなる二液型接着剤について接着試験を行ない、物性を測定した。その結果を表2に示す。但し、物性測定は以下の方法で実施した。

##### ○ 接着強度の測定

被着体に本発明になる接着剤組成物のⅠ液及びⅡ液のほぼ等量を別々に塗布して両者を重ねあわせて固定し、23°C、50%RHで24時間放置後の強度を測定した。

引張剪断強度：ASTMD 1002-64被着体は1.6mm

厚みの冷間圧延鋼板（ラップ  
長さ12.5mm）

衝撃強度：ASTMD 950-54被着体は8841一般  
構造用圧延鋼材

#### ○セツトタイムの測定

引張剪断強度用試験片にⅠ液及びⅡ液のほ  
ぼ等量を別々に塗布し、両者を重ね合わせて  
接着の開始によつて手ではがすことが出来な  
くなるまでの時間を測定してセツトタイムと  
した。

#### ○50°0 保存安定性

100ml ポリエチレン容器に接着剤を100  
ml 入れ、50°0の乾燥機中で接着剤が増粘又  
はゲル化する迄の時間を測定した。10日以  
上異常がなければその接着剤は室温で半年～  
1年以上安定であることを本発明者等は確認  
している。

クメンヒドロパーオキシド1部及  
び参考例2で述べたアンモニウム又は  
アミンで中和を行なう前の12.4の酸価  
を有する未中和の不飽和ポリエステル  
を3部加えて溶解しⅠ-9を得た。

Ⅱ液：実施例1の接着剤ベース溶液50部に  
バナジルアセチルアセトネート0.25  
部及び上記の12.4の酸価を有する未中  
和の不飽和ポリエステルを3部加えて  
溶解しⅡ-9を得た。

Ⅲ10は本発明になる不飽和ポリエステル中  
和物を使用しない従来より公知の組成であり、  
Ⅰ液及びⅡ液は次のように調製した。

Ⅰ液：実施例1の接着剤ベース溶液50部に  
クメンヒドロパーオキシド1部を  
加えて溶解しⅠ-10を得た。

Ⅱ液：実施例1の接着剤ベース溶液50部に  
バナジルアセチルアセトネート0.25  
部を加えて溶解しⅡ-10を得た。

表2 接着試験結果

試験 番号	接着剤組合せ		50°0保存安定性		セツト タイム (分)	引張剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	衝撃強度 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
	Ⅰ液	Ⅱ液	Ⅰ液	Ⅱ液			
1	Ⅰ-1	Ⅰ-1	>10日	>10日	8	253	24.9
2	Ⅰ-2	Ⅰ-2	・	・	9	272	24.4
3	Ⅰ-3	Ⅰ-3	・	・	10	241	21.0
4	Ⅰ-4	Ⅰ-4	・	・	8	245	23.2
5	Ⅰ-5	Ⅰ-5	・	・	9	261	21.8
6	Ⅰ-6	Ⅰ-6	・	・	9	257	22.9
7	Ⅰ-7	Ⅰ-7	・	・	10	236	20.2
8	Ⅰ-8	Ⅰ-8	・	・	10	248	20.9

#### 比較例1

実施例1の比較として次に示すⅢ9、Ⅲ10  
の二液型接着剤組成物を調製し、物性を測定  
した結果を表3に示す。

Ⅲ9は参考例1及び2で示した本発明にな  
る不飽和ポリエステル中和物の代りに残存カル  
ボキシル基が中和されていない不飽和ポリ  
エステルを使用したものでⅠ液及びⅡ液は次  
のように調製した。

Ⅰ液：実施例1の接着剤ベース溶液50部に

表3 接着試験結果

試験 番号	接着剤組合せ		50°0保存安定性		セツト タイム (分)	引張剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	衝撃強度 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
	Ⅰ液	Ⅱ液	Ⅰ液	Ⅱ液			
9	Ⅰ-9	Ⅰ-9	1時間	>10日	6	242	21.1
10	Ⅰ-10	Ⅰ-10	・	・	8	189	15.2

表2及び表3から明らかなように不飽和ポリ  
エステル中和物を添加してなる本発明の二  
液型接着剤組成物（表2の試験番号1～8）  
は未中和の不飽和ポリエステルを添加してな  
る試験番号9に比べてⅠ液の50°0保存安定  
性が著しく良好である。又、不飽和ポリエ  
ステルを添加していない試験番号10に比べて  
Ⅰ液の50°0保存安定性が良好であるだけで  
なく引張剪断強度及び衝撃強度も優れている。

#### 実施例2、比較例2～4

次に示す二液型接着剤組成物を調製し、物  
性を測定した結果を表4に示す。なお比較と  
して市販のクロルスルホン化ポリエチレン含  
有第二世代アクリル系、二液型エポキシ系及  
びシアノアクリレート系接着剤についても同

様にして物性を測定した。その結果を表4に示す。

I 液		II 液	
成分	部	成分	部
メチルメタクリレート	210	メチルメタクリレート	210
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	210	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	210
ニトリルゴム(商品名 Nipol 1042)	70	ニトリルゴム(商品名 Nipol 1042)	70
表1のA2の不飽和ポリエステルのカリウム塩	10	表1のA2の不飽和ポリエステルのカリウム塩	10
ポリメチルメタクリレート	5	ポリメチルメタクリレート	5
パラフィンワックス	1.5	パラフィンワックス	1.5
クメンハイドロパーオキシド	15	バナジルアセチルアセトネート	2.5

各種の物性は次の方法により測定した。

- 加熱劣化試験：23°C，50%RH放置24時間後の引張剪断用試験片を150°Cで250時間加熱後23°Cで測定する。
- 耐熱試験：23°C，50%RH放置24時間後の引張剪断用試験片を80°Cの恒温槽下で測定する。
- 油面接着性：引張剪断用試験片の両面に各種

の油を塗布量1~1g/cm<sup>2</sup>で塗布し、後に接着し23°C，50%RHで24時間放置後測定する。

接着剤の種類	物性測定結果		油面接着性 (kg/cm <sup>2</sup> )	
	常温剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	加熱劣化後の剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	切削油	キヤ-オイルスピンドル油
本発明例	279	352(126)	120(43)	285(102)
比較例2	273	128(47)	86(32)	257(94)
比較例3	149	172(115)	27(18)	132(89)
比較例4	115	0(0)	74(64)	7(6)

比較例2：クロロホルムホルン化ポリエチレン含有

比較例3：2液を混合後80°Cで加熱硬化した。

( ) 内の数値は強度保持率を示し、常態剪断強度を100として表わした。

表4から明らかなように不飽和ポリエステル中和物を添加してなる本発明の二液型接着剤組成物は比較例2~4の接着剤と比べて接着性能が優秀であり、特に耐熱性及び油面接着性が優れていることが分る。

### 参考例3

#### ○不飽和ポリエステルのカリウム塩の製造

参考例1と同様にして表5に示す原料及び仕込みモル比で不飽和ポリエステルのカリウム塩A13，A14を得た。更に比較として重合性又は共重合性の二重結合を有しない飽和ポリエステルのカリウム塩A15，A16を得た。

表 5

仕込みモル比原料	1	0.3	10	10.5	得られたポリエステルのカリウム塩の濃度
13	エチレンジアミン	炭酸カリウム	二塩基性無水物	モノエポキシ化合物	2.4
14	テトラヒドロフラン	水フタル酸	無水フタル酸	アクリルグリシジルエーテル	3.1
15	ヘキサヒドロフラン	水フタル酸	無水フタル酸	アクリルグリシジルエーテル	6.1
16	ヘキサヒドロフラン	水フタル酸	無水フタル酸	プロピレンオキシド	3.8

### 実施例3，比較例5，6

#### ○接着剤ベース溶液の調製

メチルメタクリレート250部，2-ヒドロキシエチルメタクリレート120部，ニトリルゴム(日本ゼオン(株)製，商品名Nipol 1041)50部，パラフィンワックス0.84部を均一に溶解させて接着剤ベース溶液とした。

#### ○I液の調製

上記接着剤ベース溶液50部に参考例3で得られた本発明になるA13，A14の不飽和ポリエステルのカリウム塩及び比較としてA15，A16の飽和ポリエステルのカリウム塩をそれぞれ2部，クメンハイドロパーオキシド1部を加えて溶解し，I-13~I-16を得た。

#### ○II液の調製

上記接着剤ベース溶液50部に参考例3で得られた本発明になるA13，A14の不飽和ポリエステルのカリウム塩及び比較としてA15，A16の飽和ポリエステルのカリウム

塩をそれぞれ2部、ジブチルチオ尿素0.5部、  
ナフテン酸マンガン0.2部を加えて溶解し  
I-13～I-16を得た。

次いで上記の二液型接着剤組成物について  
接着試験を行ない物性を測定した。その結果  
を表6に示す。

表6 物性測定結果

試験 番号	接着剤組成		50℃保存安定性		セツト タイム 分	引張剪断 強度 kg/cm <sup>2</sup>	衝撃強度 kg・cm/cm <sup>2</sup>
	I液	II液	I液	II液			
13	I-13	II-13	>10日	>10日	6	268	24.7
14	I-14	II-14	・	・	7	254	20.6
比較例5 15	I-15	II-15	・	・	13	159	14.2
比較例6 16	I-16	II-16	・	・	15	200	11.5

表6から明らかなように不飽和ポリエステル  
のカルウム塩を添加してなる本発明の二液  
型接着剤組成物は飽和ポリエステルのカルウ  
ム塩を添加してなる比較例5、6と比べ、

50℃保存安定性は変わらないがセツトタイムが

手続補正書(目録補正)

昭和57年 1月 18日

特許庁長官 島田 春樹 殿

## 1. 事件の表示

特願昭56-195128号

## 2. 発明の名称

二液型接着剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 香川県丸亀市中津町1515番地

名称 大倉工業株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都杉並区和田一丁目32番14号

氏名 (5994) 弁理士 小川 一 美

## 5. 補正の対象 明細

## 6. 補正の内容

明細書中

- (1) 1～2頁の特許請求の範囲を次のとおり補正する。

短かく、かつ引張剪断強度及び衝撃強度も著  
しく優秀である。

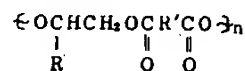
特許出願人 大倉工業株式会社

代理人 小川 一 美



## 特許請求の範囲

- (1) アクリル系単量体と有機過酸化物からなるI液とアクリル系単量体と硬化促進剤からなるII液より構成される二液型接着剤において、少なくともいすれか一方にはジエン系エラストマーを含有し、更にI液又はII液とII液の両方に分子内に1個以上の重合性又は共重合性の二重結合を有し、残存カルボキシル基が金属化合物、アンモニア又はアミンで中和されているイオン含有不飽和ポリエステルが添加されていることを特徴とする二液型接着剤。
- (2) ジエン系エラストマーがニトリルゴムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の接着剤。
- (3) 不飽和ポリエステルが次の一般式



(式中、Rは水素、炭素数1又は2のアルキル基、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{-}$ 又は $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{-}$ 、R'は二塩基酸残基、nは4

～20の整数を示し、R、R'の少なくとも一方は重合性又は共重合性の二重結合を有する。)で表わされ、かつ残存カルボキシル基がアルカリ金属、亜鉛族の金属化合物、アンモニア又はアミンの一種又は二種以上で中和されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の接着剤。」

- (2) 7頁7行「更にI液」の次に「又はI液」を挿入する。
- (3) 10頁7行「0.5～5」を「0.2～5」と補正する。
- (4) 15頁下から4行「(6 2.1 g)」を「(6 2.1 g), 無水マレイン酸2モル(196 g)」と補正する。
- (5) 20頁下から8行, 22頁下から13行、同頁下から5行, 25頁3行, 27頁4行, 同頁下から3行の「組成物」を削除する。
- (6) 24頁1行「2～3 g/m<sup>2</sup>」を「2～3 g/m<sup>2</sup>」と補正する。